# **POLYCARBONATE POLYOL**

Patent number:

JP6073173

**Publication date:** 

1994-03-15

Inventor:

NAKAE YASUHIKO; TANABE HISANORI; NISHI

TADAHIKO; EGUCHI YOSHIO

**Applicant:** 

NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- international:

C08G64/18; C08G64/02; C09D163/00; C09D169/00;

C09D175/04

- european:

Application number: JP19920227033 19920826 Priority number(s): JP19920227033 19920826

Report a data error here

#### Abstract of JP6073173

PURPOSE:To obtain the subject polyol capable of providing a coating composition excellent in general-purpose properties and workability and coating film excellent in transparency, etc., because of excellent solubility to organic solvents and excellent compatibility with a curing agent component by using a specific polyhydric alcohol component. CONSTITUTION:The objective polycarbonate polyol is obtained by reacting (A) a carbonyl component selected from phosgene, chloroformic acid esters, dialkylcarbonates, diarylcarbonates and alkylene carbonates with (B) a polyhydric alcohol component containing >=10mol% branched diol (e.g. neopentyl glycol) and >=10mol% quadrivalent to hexavalent alcohol component and contains 20-40wt.% carbonate part. Furthermore, a straight-chain diol such as 1,3-propylene glycol is preferably used as the component B other than quadivalent to hexavalent alcohol.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平6-73173

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 8 G 64/18 64/02 | 識別記号<br>NPT | 庁内整理番号<br>9362-4 J | FΙ      | 技術表示箇所                 |
|---|-------------|--------------------|---------|------------------------|
| C 0 9 D 163/00                                | PKG         | 8830-4 J           |         |                        |
| 169/00  | PLP         | 9363-4 J           |         |                        |
| 175/04  | PHP         | 8620-4 J           |         |                        |
|   |             |                    | ;       | 審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁) |
| (21)出顧番号                                      | 特願平4-227033 |                    | (71)出願人 | 000230054              |
|   |             |                    |         | 日本ペイント株式会社             |
| (22)出願日                                       | 平成4年(1992)8 | 月26日               |         | 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号     |
|   |             |                    | (72)発明者 | 中江泰彦                   |
|   |             |                    |         | 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  |
|   |             |                    |         | イント株式会社内               |
|   |             |                    | (72)発明者 | 田辺 久記                  |
|   |             |                    |         | 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  |
|   |             |                    |         | イント株式会社内               |
|   |             |                    | (72)発明者 |                        |
|   |             |                    |         | 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  |
|   |             |                    | (a.) (b | イント株式会社内               |
|   |             |                    | (74)代埋人 | 弁理士 青山 葆 (外2名)         |
|   |             |                    |         | 最終頁に続く                 |

# (54) 【発明の名称】 ポリカーボネートポリオール

#### (57)【要約】

【構成】 ホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーポネート、ジアリールカーポネートおよびアルキレンカーボネートからなる群から選択される少なくとも1種のカルボニル成分と分枝ジオールおよび4~6価アルコールを含有する多価アルコール成分とを反応させることにより得られる、カーボネート部分(-0-C0-0-)20~40重量%を含有するポリカーボネートポリオールにおいて、該多価アルコール成分が少なくとも10モル%の分枝ジオールおよび少なくとも10モル%の4~6価アルコールを含有するポリカーボネートポリオール。

【効果】 非晶性であるために有機溶剤に対する溶解性 および硬化剤成分に対する相溶性が良好であり、その結果、汎用性および作業性に優れる塗料組成物、および透明性に優れ、架橋密度が高く、そして耐溶剤性に優れる 硬化皮膜を提供しうるポリカーボネートポリオールが提供された。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアル キルカーポネート、ジアリールカーポネートおよびアル キレンカーポネートからなる群から選択される少なくと も1種のカルポニル成分と分枝ジオールおよび4~6価 アルコールを含有する多価アルコール成分とを反応させ ることにより得られる、カーポネート部分(-0-00-0-)20 ~40重量%を含有するポリカーボネートポリオールにお いて、該多価アルコール成分が少なくとも10モル%の分 ールを含有するポリカーボネートポリオール。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はポリカーポネートポリオ ールに関し、特に、塗料用パインダーに良好に用いられ る熱硬化性ポリカーポネートポリオールに関する。

### [0002]

【従来の技術】ポリプロピレングリコールおよびポリテ トラメチレングリコールのようなポリエーテルポリオー ル、多価カルボン酸と多価アルコールから誘導されるポ 20 リエステルポリオール、ラクトンをアルコールと反応さ せて得られるポリラクトンポリオール、および2-ヒドロ キシエチルメタクリレートのような水酸基を有するアク リル酸またはメタクリル酸エステルを重合して得られる ポリ(メタ)アクリレートポリオールなどのようなポリオ ールは、塗料用パインダーの主成分として各種の用途に 広範に用いられている。一般に、これらは、メラミン樹 脂およびポリイソシアネートのような水酸基と反応しう る官能基を有する硬化剤成分と組み合わせて使用される ことにより、基材上に硬化皮膜を形成する。

【0003】しかしながら、エーテル結合を有するポリ エーテルポリオールを用いて形成した皮膜は耐熱性およ び耐候性に劣り、エステル結合を有するポリエステルポ リオールおよびポリラクトンポリオールを用いて形成し た皮膜は耐水性に劣り、そして、ポリ(メタ)アクリレー トポリオールを用いて形成した皮膜は力学的性質に乏し いという欠点を有する。

【0004】これらの欠点を克服した塗膜を得るため に、分子構造中にカーボネート結合を有するポリオール を用いることが提唱されている。現在最も一般的なポリ 40 カーポネートポリオールは、式

$$HO(CH_2)_6 - [OCO - (CH_2)_6]_2 - OH$$

で示すように、1,6-ヘキサンジオール残基を基本骨格と して有するポリカーポネートジオールである。これは、 ウレタン樹脂用ポリオールとして市販されている。

【0005】特公昭57-39650号公報には、第一脂肪族ト 11 十二 11. しり無の心吐仕士をは心理学パナニ 11. し半米世

カーポネートトリオールが開示されている。また、特開 平3-220233号公報には、ポリカーボネートジオール、ポ リカーポネートトリオールおよび/またはポリカーポネ ートテトラオールの混合物をエステル交換反応させるこ とにより得られるポリカーポネートポリオールが開示さ れている。

【0006】しかしながら、上述の公知のポリカーボネ ートジオール、トリオール、テトラオールおよびポリオ ールは、全て、1,6-ヘキサンジオールおよび1,4-プタン 枝ジオールおよび少なくとも10モル%の4~6価アルコ 10 ジオールのような直鎖脂肪族ジオール残基をポリマーの 基本骨格とするものである。このように、直鎖脂肪族ジ オール残基を基本骨格とするポリカーポネートジオー ル、トリオール、テトラオールおよびポリオールは、本 質的に結晶性が強い。したがって、これらは有機溶剤に 対する溶解性および硬化剤成分と混合した場合の相溶性 に劣り、その結果、硬化皮膜の透明性および平滑性が低 下する。また、有機溶剤に対する溶解性に劣ることは、 塗料分野で用いる場合に汎用性および作業性に問題を生 じさせる。

> 【0007】特に、上記特開平3-220233号公報に開示の ポリカーポネートポリオールは、基本的には、ポリカー ポネートジオール、トリオールおよび/またはテトラオ ール(トリオールとテトラオールとのモル比は1.25以上) の混合物である。したがって、硬化剤成分と組み合わせ た場合に均一な硬化を提供し難いという問題点を有す る。その結果、得られる硬化皮膜は架橋密度が低くな り、耐溶剤性および耐候性に劣り、そして硬化皮膜の膨 潤および溶解が生じ易い欠点を有する。

[0008]

30

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の 問題を解決するものであり、その目的とするところは、 非晶性かつ4~6価アルコールを必須成分として含有す る多官能ポリオールであるために有機溶剤に対する溶解 性および硬化剤成分に対する相溶性が良好であり、その 結果、汎用性および作業性に優れる塗料組成物、および 透明性に優れ、架橋密度が高く、そして耐溶剤性に優れ る硬化皮膜を提供しうるポリカーボネートポリオールを 提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、ホスゲン、ク ロロギ酸エステル、ジアルキルカーポネート、ジアリー ルカーボネートおよびアルキレンカーボネートからなる 群から選択される少なくとも1種のカルポニル成分と分 枝ジオールおよび4~6価アルコールを含有する多価ア ルコール成分とを反応させることにより得られる、カー ボネート基部分(-0-00-0-)20~40重量%を含有するポリ カーポネートポリオールにおいて、該多価アルコール成 分が少なくとも10モル%の分枝ジオールおよび少なくと ま10年11.00の1~16年71.7~1.40年4十年出土一井

り上記目的が達成される。

【0010】本発明のポリカーボネートポリオールの調製に用いる多価アルコール成分は、10モル%以上、より好ましくは25モル%以上の分枝ジオールと、10モル%以上の4~6価アルコールとを含有する組成物である。多価アルコール成分中に分枝ジオールを含有させることにより非晶性のポリカーボネートポリオールを塗料へ適用すると、塗料組成物の相溶性が改良されるので得られる硬化皮膜の透明性および平滑性が改良される。そして、この10多価アルコール成分中に4価以上のアルコールを含有させることによりポリカーボネートポリオールの水酸基価が増大されるので塗膜の硬化性が改良される。

【0011】多価アルコール成分中に含有される分枝ジオールの割合が10モル米未満であると、得られるポリカーボネートポリオールが結晶性となり、溶剤溶解性や硬化剤に対する相溶性が低下するので好ましくない。また、4価以上のアルコールの含有割合が10モル米未満であると、ポリカーボネートポリオールの官能基数が低下するため十分な硬化性を得ることができないので好まし20くない。

【0012】本発明に用いる分枝ジオールの具体例には、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールおよび1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

【0013】また、本発明に用いる4~6価アルコール 30 の具体例には、トリメチロールプロパンの2量体、ベントールおよび1,2,7,8-オクタンテトラオールのような4 価アルコール、リビトール、アラビトールおよびキシリトールのような5価アルコール、およびベントールの2量体、ソルビトール、アリトール、マンニトール、ダルシトール、イディトールおよびアルトリトールのような6価アルコール等が挙げられる。これらの糖アルコールの大半は光学異性体を有するが、D-体、L-体およびDL-体のいずれを使用することも可能である。

【0014】分枝ジオールおよび4価以上のアルコール 40 以外の多価アルコール成分には、直鎖ジオールを用いることが好ましい。本発明に用い得る直鎖ジオールの具体例には、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールおよび1,10-デカンジオール等が挙げられる。

【0015】本発明のポリカーボネートポリオールは、 上述のアルコール成分と、ホスゲン、クロロギ酸エステル、ジマルナルカーボッート ル成分とを、当業者に周知の方法で反応させることによ り調製される。

【0016】反応に際しては、カルポニル成分およびアルコール成分の反応量を適宜関節することにより、20~40重量%のカーボネート部分(-0-C0-0-)を有するボリカーボネートボリオールを得ることが好ましい。ボリカーボネートポリオールに含有されるカーボネートま部分の割合が20重量%を下回るとポリカーボネートポリオールの硬化塗膜が柔らかくなり過ぎて塗膜の密着性が低下するので好ましくない。逆に、40重量%を上回るとポリカーボネートポリオールの粘度が高くなるために塗膜の平滑性が低下し、塗膜が硬くなり過ぎるので好ましくない。

【0017】分子量は、GPCのポリスチレン換算数平均分子量400~10000の範囲とすることが好ましい。数平均分子量が400を下回ると硬化後の皮膜に粘着感が残ったり軟質皮膜が形成され、逆に、10000を上回るとポリカーポネートポリオールの粘度が高くなるために塗膜の平滑性が低下する。

0 【0018】本発明のポリカーボネートポリオールは分子末端が水酸基である。そして、一分子中に少なくとも平均4個の水酸基を有することが好ましい。水酸基価でいえば50~350の範囲であることが好ましい。水酸基価が50を下回ると硬化性が不十分となり、逆に、350を上回ると架橋密度の過度の上昇により可撓性のような膜物性が低下するので好ましくない。

【0019】本発明のポリカーポネートポリオールは、ポリイソシアネートおよびメラミン樹脂のような水酸基 感応性硬化剤と組み合わせて用いるのに特に有用である けれども、エポキシ系硬化剤のような酸官能性硬化剤と の組み合わせにも適するように容易に変性することがで きる。

【0020】このような変性は本発明のポリカーボネートポリオールにカルボキシル基をさらに導入することにより行われる。カルボキシル基を導入する方法は特に限定されないが、例えば、ポリカーボネートポリオールと酸無水物またはジカルボン酸とを120~180℃で反応させる通常のエステル化反応によっても行い得る。ここで好適に用いられる酸無水物には、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸および無水イタコン酸等が挙げられる。ジカルボン酸には、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸およびイソフタル酸等が挙げられる。

【0021】エポキシ系硬化剤と組み合わせて用いるカルポキシル基を有する本発明のポリカーポネートポリオールを調製する場合は、酸価と水酸基価の和が50~350

の和が50を下回ると硬化性が不十分となり、逆に、350 を上回ると架橋密度の上昇により可撓性のような膜物性 が低下するので好ましくない。

#### [0022]

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説 明するが、本発明はこれらに限定されない。特に示さな い限り、配合量は重量部で示す。

#### [0023]

【実施例1】 撹拌器、温度計および精留塔等を装備した ガラス反応容器に、ジフェニルカーポネート1000重量部 10 (4.7モル)、2-メチル-1,8-オクタンジオール232重量部 (1.5モル)、1,9-ノナンジオール432重量部(2.7モル)お よびトリメチロールプロパンの2量体250重量部(1.0モ ル)を混合し、窒素気流下で185℃まで加熱した。反応系 からフェノールを留去しながら220℃まで徐々に昇温 し、殆どのフェノールを留去した後、5~10mmHgの減圧 下で残りのフェノールを完全に除去した。その結果、水 酸基価147の液状ポリカーポネートポリオール(I)を得 た。GPCの数平均分子量は2360であった。得られたポリ カーポネートポリオール(I)のアルコール成分組成比お 20 よび特性を表-1に示す。

【0024】このポリカーポネートポリオール(1)70重 量部にプチル化メラミン樹脂(ユーパン128:固形分60wt %、三井東圧(株)社製)46重量部、及び硬化触媒として パラートルエンスルホン酸1重量部を撹拌混合したもの をプリキ板上に塗布し、140℃で25分間焼き付けた。得 られた硬化皮膜は透明かつ平滑であり、このポリカーボ ネートポリオール(I)が熱硬化性を示すことを確認し た。塗料性状、および硬化皮膜に関して硬化皮膜性状、 す。

## [0025]

【実施例2】撹拌器、温度計および精留塔等を装備した ガラス反応容器に、ジメチルカーボネート1000重量部(1 1.1モル)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール650重量部 (5.5モル)および触媒としてテトライソプロピルチタネ ート1重量部を混合し、常圧下100℃で5時間保持し、 その後5時間で200℃まで昇温することによりジメチル カーポネートの反応に伴い生成するメタノールを留去し た。メタノールの留去が終了した後、10mmHg以下の減圧 40 下で更に2時間反応させ、生成するメタノールと過剰の ジメチルカーポネートを除去し反応物を得た。反応物は プロトンNMR分析の結果、メチルカーポネート末端であ り、GPCの数平均分子量は9840であった。この反応物に トリメチロールプロパンの2量体215重量部(0.86モル) を添加し、200℃で4時間エステル交換反応を行い液状 ポリカーポネートポリオール(II)を得た。得られたポリ カーポネートポリオール(II)のアルコール成分組成比お トソと此外と出二117二十

キサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体 (コロネートEX:NCO当量=197、固形分75wt%、日本ポリ ウレタン(株)社製)をOH/NCO当量比=1/1に配合し、更に

硬化触媒としてジプチル錫ジラウリレートを全固形分の 1重量%を加え混合したものをプリキ板上に塗布し、80 ℃で25分間焼き付けた。得られた硬化皮膜について実施 例1と同様にして、塗料および硬化皮膜の評価を行っ た。結果を表-2に示す。

## [0027]

【実施例3】トリメチロールプロパンの2量体の配合量 を250重量部に変更すること以外は実施例2と同様にし て、液状ポリカーポネートポリオール(III)を得た。得 られたポリカーボネートポリオール(III)のアルコール 成分組成比および特性を表-1に示す。

【0028】このポリカーポネートポリオール(III)を 用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を 得、塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示 す。

[0029]

【実施例4】トリメチロールプロパンの2量体の配合量 を500重量部に変更すること以外は実施例2と同様にし て、液状ポリカーポネートポリオール(IV)を得た。得ら れたポリカーポネートポリオール(IV)のアルコール成分 組成比および特性を表-1に示す。

【0030】このポリカーポネートポリオール(IV)を用 いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、 塗料および硬化皮膜を評価した。 結果を表-2に示す。

#### [0031]

【実施例5】3-メチル-1,5-ペンタンジオールの代わり 硬化性および耐溶剤性を評価した。結果を表-2に示 30 に2-メチル-1,3-プロパンジオール495重量部を用い、ト リメチロールプロパンの2量体の配合量を314重量部に 変更すること以外は実施例2と同様にして、液状ポリカ ーポネートポリオール(V)を得た。得られたポリカーボ ネートポリオール(V)のアルコール成分組成比および特 性を表-1に示す。

> 【0032】このポリカーポネートポリオール(V)を用 いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、 **塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。**

#### [0033]

【実施例6】3-メチル-1,5-ペンタンジオールの代わり に2-プチル-2-エチル-1、3-プロパンジオール886重量部 を用い、トリメチロールプロパンの2量体の配合量を25 0重量部に変更すること以外は実施例2と同様にして、 液状ポリカーポネートポリオール(VI)を得た。得られた ポリカーポネートポリオール(VI)のアルコール成分組成 比および特性を表-1に示す。

【0034】このポリカーポネートポリオール(VI)を用 いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、

移型や トント畑ル中時を設定した 住田を宝二のけ二十

【実施例7】実施例2で得られたポリカーポネートポリ オール(II)500重量部にヘキサヒドロ無水フタル酸210重 量部を加え、150℃で2時間反応させることにより、酸 価120、水酸基価10のポリカーボネートポリオール(VII) を得た。得られたポリカーポネートポリオール(VII)の 特性を表-1に示す。

【0036】このポリカーポネートポリオール(VII)と エポキシ樹脂エポトートYD-128(東都化成(株)社製、エ ポキシ当量=185)をCOOH/エポキシ当量比=1/1で混合した ものをプリキ板上に塗布し、180℃で25分間焼き付け 10 た。得られた塗料および硬化皮膜について実施例1と同 様に評価を行った。結果を表-2に示す。

[0037]

【実施例8】実施例3で得られたポリカーボネートポリ オール(III)500重量部に無水フタル酸86重量部を加え、 180℃で2時間反応させることにより、水酸基価112、酸 価61のポリカーボネートポリオール(VIII)を得た。得ら れたポリカーポネートポリオール(VIII)の特性を表-1 に示す。

0重量部、アクリル樹脂溶液A1,100重量部およびアクリ ル樹脂溶液B<sup>2)</sup> 100重量部を撹拌混合したものをプリキ板 上に塗布し、140℃で25分間焼き付けた。得られた塗料 および硬化皮膜について実施例1と同様に評価を行っ た。結果を表-2に示す。

【0039】1)アクリル樹脂溶液Aは下記の配合で常法 に従って合成した。撹拌器、温度計および窒素導入管等 を装備したガラス反応容器に、酢酸プチル120重量部を 仕込み、系を115℃に保ち、アクリル酸n-プチル21重量 部、メタクリル酸n-プチル95重量部、メタクリル酸2-エ 30 チルヘキシル34重量部、無水イタコン酸45重量部、ジオ キサン60 重量部及び1-プチルパーオキシ-2-エチルヘキ サノエート10重量部を3時間で等速滴下し、更に2時間 保温することにより、不揮発分53%のアクリル樹脂溶液 Aを得た。

【0040】2)アクリル樹脂溶液Bは下記の配合で常法 に従って合成した。撹拌器、温度計および窒素導入管等 を装備したガラス反応容器に、キシレン50重量部および 酢酸プチル50重量部を仕込み、系を125℃に保ち、スチ レン30重量部、メタクリル酸グリシジル40重量部、アク 40 リル酸ロープチル30重量部及びロープチルバーオキシ2-エチ ルヘキサノエート7重量部を3時間で等速滴下した。30 分の保温後、t-プチルパーオキシ2-エチルヘキサノエー ト2重量部および酢酸プチル5重量部を30分で等速滴下 し、2時間保温することにより、不揮発分50wt%、エポ キシ当量(固形分)355のグリシジル基含有アクリル樹脂 溶液Bを得た。

[0041]

「中位別の」 レロマエロニョ・プロセンのの単化の作われ

こと以外は実施例2と同様にして、液状ポリカーポネー トポリオール(IX)を得た。得られたポリカーポネートポ リオール(IX)の特性を表-1に示す。

【0042】このポリカーボネートポリオール(IX)を用 いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、 **塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。** 

[0043]

【実施例10】トリメチロールプロパンの2量体の代わ りにソルビトール183重量部を配合すること以外は実施 例2と同様にして、液状ポリカーポネートポリオール (X)を得た。得られたポリカーボネートポリオール(X)の 特性を表-1に示す。

【0044】このポリカーボネートポリオール(X)を用 いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、 塗料および硬化皮膜を評価した。結果を表-2に示す。

[0045]

【比較例1】2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノ ナンジオールおよびトリメチロールプロパンの 2 量体の 代わりに1,6-ヘキサンジオール1109重量部を用いること 【0038】このポリカーボネートポリオール(VIII)10 20 以外は実施例1と同様にして、白色固体のポリカーボネ ートポリオール(XI)を得た。得られたポリカーポネート ポリオール(XI)のアルコール成分組成比および特性を表 - 1 に示す。

> 【0046】このポリカーボネートポリオール(XI)を用 い、溶剤としてキシレンを100重量部用いること以外は 実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬化 皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は不透明であった。 結果を表-2に示す。

[0047]

【比較例2】2-メチル-1,8-オクタンジオールとトリメ チロールプロパンの2量体の代わりにトリメチロールプ ロパン134重量部を用い、1,9-ノナンジオールの配合量 を747重量部に変更すること以外は実施例1と同様にし て、白色固体のポリカーポネートポリオール(XII)を得 た。得られたポリカーポネートポリオール(XII)のアル コール成分組成比および特性を表-1に示す。

【0048】このポリカーポネートポリオール(XII)を 用い、溶剤としてキシレンを100重量部用いること以外 は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬 化皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は不透明で平滑で はなかった。結果を表-2に示す。

[0049]

【比較例3】ジフェニルカーポネート1000重量部(4.7モ ル)、1,6-ヘキサンジオール520重量部(4.4モル)、トリ ス-ヒドロキシエチル-イソシアヌレート365重量部(1.4 モル)を用いること以外は実施例1と同様にして、 黄色 固体のポリカーポネートポリオール(XIII)を得た。得ら れたポリカーポネートポリオール(XIII)のアルコール成 ひ合いてからは存みを出しています

用い、溶剤としてキシレンを100重量部用いること以外 は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、塗料および硬 化皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は黄色透明であっ たが、平滑ではなかった。結果を表-2に示す。

### [0051]

【比較例4】ジフェニルカーポネート1000重量部(4.7モル)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール649重量部(5.5モル)およびトリメチロールプロバンの2量体125重量部(0.5モル)を配合すること以外は実施例1と同様にして、液状ポリカーポネートポリオール(XIV)を得た。得\*10

\*られたポリカーボネートポリオール(XIV)の特性を表-1に示す。

10

【0052】このポリカーボネートポリオール(XIV)を用いること以外は実施例1と同様にして、硬化皮膜を得、強料および硬化皮膜を評価した。得られた硬化皮膜は透明かつ平滑であった。しかしながら、キシレンによる耐溶剤性試験では皮膜が膨潤する皮膜異常が生じた。結果を表-2に示す。

[0053]

【表1】

| 表  | <u>i — 1</u>        |                 |                  |                  |             |                 |
|----|---------------------|-----------------|------------------|------------------|-------------|-----------------|
|    |                     | 実施例1            | 実施例2             | 実施例3             | 実施例4        | 実施例5            |
| Ä  | <b>ドリカーボネート</b>     |                 | Н                | ())              | 1V          | V               |
| Li | 「リオール(PCP)No.       |                 | 13               | 111              | IV          | V               |
| Γ. | ;フェニルカーボネート         | 1000            |                  |                  |             |                 |
| 1  | //I-///~~^-r        | (4.7mol)        |                  |                  |             |                 |
| 1. |                     |                 | 1000             | 1000             | 1000        | 1000            |
| 2  | メチルカーボネート           |                 |                  |                  |             | (11. 1mal)      |
| 一  | 2-171-1, 8-         | 232             |                  | (111 11101)      | (11. 11101) | (11.111017      |
| 2  | オクタンジオール            | (1.5mol)        |                  |                  |             |                 |
| 価  | 1, 9-ノナンジオール        | 432             |                  |                  |             |                 |
| 7  |                     | (2.7mol)        |                  |                  |             |                 |
| 11 | 1                   |                 | 650              | 650              | 650         |                 |
| þ  |                     | 1               | (5.5mol)         | (5.5mol)         | (5.5mol)    |                 |
|    | 2-174-1, 3-         |                 |                  |                  |             | 495             |
| 11 | ブロバンジオール            |                 |                  |                  |             | (5.5 mol)       |
|    | 2-774-2-1711-       |                 |                  |                  |             |                 |
| Ļ  | 1, 3-プロパンジオール       |                 |                  |                  |             |                 |
| 4個 | トリノチロー/ブロバン<br>の2量体 | 250<br>(1.0mol) | 215<br>(0.86mol) | 250<br>1 0mal) ( | 500         | 314<br>(1.2mol) |
|    | ペンタエリスリトール          | (1.0/10/17      | (0.001101)       | . 1. 0017        | (2. 0/1017  | (1. Ziil01)     |
| 6  | の2量体                |                 |                  |                  |             |                 |
| 価  | ソルビトール              |                 |                  |                  |             |                 |
| 1  | 込み重量                | 1914            | 1865             | 1900             | 2150        | 1809            |
|    | 3出フェノール             | -884            | 1003             | 1300             | 2100        | 1003            |
|    | 出メタノール              | 00,             | -352             | -350             | -355        | -350            |
| 5  | ア出DMC <sup>1)</sup> |                 | -464             | -460             | -460        | -470            |
| 棤  | 脂重量                 | 1030            | 1049             | 1335             | 989         | 1296            |
|    | とポリオール中の            |                 |                  |                  |             |                 |
|    | }枝シオール モルタk         | 28. 8           | 86. 5            | 84.6             | 73. 3       | 82. 1           |
|    | 価アルコール モル名          | 19. 3           | 13. 5            | 15. 4            | 26. 7       | 17. 9           |
|    | 価アルコール モル%          |                 |                  | <del></del>      |             |                 |
|    | リカーボネート中の           |                 |                  |                  |             |                 |
| ľ  | 一禾本一卜部分重量%          | 27. 1           | 31.5             | 30. 3            | 24. 7       | 33. 4           |
|    | リオール残基重量%           | 72.9            | 68. 5            | 69. 7            | 75. 3       | 66. 6           |
|    | Fil(Mn, GPC)        | 2360            | 2350             | 2030             | 1500        | 1940            |
|    | 登価(mgKOH/g)         | 147             | 154              | 193              | 310         | 189             |
|    | 他(mgKOH/g)          |                 | 7244E            | ***              | —<br>*****  | -               |
|    | <u> </u>            | 决责色波状           | <b>澳黄色液状</b>     | 淡黄色液状            |             | 淡黄色液状           |

【表2】

表一1のつづき

| 2        | (一) のつつき      |           |        |              |                      |             |
|----------|---------------|-----------|--------|--------------|----------------------|-------------|
| L        |               | 実施例6      | 実施例7   | 実施例8         | 実施例9                 | 実施例10       |
| 1        | ドリカーボネート      | VI        | ۷II    | VID          | IX                   | Х           |
| #        | リオール(PCP)No.  | V /       | 711    | ¥19          | 17                   | ^           |
| ,        |               |           |        |              |                      |             |
| 17       | ・フェニルカーボネート   |           |        |              |                      |             |
|          |               | 1000      |        |              | 1000                 | 1000        |
| 17       | メチルカーボネート     | 1         | Γ      | Γ            | 1000                 | 1000        |
| $\vdash$ |               | (11.1mol) | 酸変性    | 酸変性          | (11. 1mol)           | )(11, 1mol) |
|          | 2-13%-1,8-    |           | PCP1*) | PCP2b        |                      |             |
| 2        | オクタンジオール      |           |        |              |                      |             |
| 価        | 1, 9-ノナンジオール  | ļ         |        |              |                      |             |
| 7        |               | 1         | L J    |              |                      |             |
| W        |               |           |        |              | 650                  | 650         |
| ⊐        | ベンタンジオール      |           |        |              | (5.5mol)             | (5.5 mol)   |
|          | 2-* 7 1-1, 3- |           |        |              |                      |             |
| ル        | ブロバンジオール      |           |        |              |                      |             |
|          | 2-ブチル-2-エチルー  | 886       |        |              |                      |             |
|          | 1、3-プロバンジオール  | (5.5mol)  |        |              |                      |             |
| 4        | トリメチロールブロベン   | 250       |        |              |                      |             |
| 価        | の2量体          | (1.0mol)  |        |              |                      |             |
| П        | ベンタエリスリトール    |           |        |              | 254                  |             |
| 6        | の2量体          |           |        |              | (1.0mol)             |             |
| 価        | ソルビトール        |           |        |              |                      | 183         |
|          |               |           |        |              | (1                   | .Omol)      |
| 相        | 上込み重量         | 2136      |        |              | 1904                 | 1833        |
| 沿        | 7出フェノール       |           |        |              |                      | ,,,,,       |
| 日経       | 7出メタノール       | -340      |        |              | -355                 | -350        |
| 翟        | 『出DMC''       | -500      |        |              | -480                 | -460        |
| 枝        | 排重量           | 1296      |        |              | 1069                 | 1023        |
| 4        | ポリオール中の       |           |        |              |                      |             |
| 4        | 枝シオール モル%     | 84. 6     | 86. 5  | 84. 6        | 84. 6                | 84. 6       |
|          | 西アルコール モル%    | 15. 4     | 13. 5  | 15. 4        | <b>5</b> 1. <b>5</b> | 07.0        |
|          | 西アルコール モル%    |           | ,      |              | 15. 4                | 15. 4       |
| _        | リカーボネート中の     |           |        |              | 10.                  | 10.7        |
|          | -ボネート部分重量%    | 25. 5     | 22.2   | 25. 9        | 30. 9                | 32. 3       |
|          | リオール残基重量%     | 74. 5     | 77.8   | 74. 1        | 69. 1                | 67. 7       |
|          | FI(Mn, GPC)   | 2400      | 2820   | 2400         | 2300                 | 2150        |
|          | 能通(mgKOH/g)   | 122       | 10     | 112          | 245                  | 250         |
|          | (mgKOH/g)     | _         | 120    | 61           |                      |             |
|          | 铁             | 没黄色液状     | 决策色波状  | <b>淡黄色液状</b> | 淡黄色液状                | 黄色液状        |
| <u> </u> | - P)          | MACHA     | NYCKN  | <b>大风じ水外</b> | A H G A N            | 貝巴叔认        |

【0056】1)ジメチルカーポネート

6重量部を付加させて調製。

a) 実施例 2 で得られたPCPII500重量部にヘキサヒドロ無水フタル酸210重量部を付加させて調製。

【0057】 【表3】

b)実施例3で得られたPCPIII500重量部に無水フタル酸8

13

表-1のつづき

| Ê             | ニーロックき       | 比較例1        | 比較例2      | 比較例3       | <br>比較例 4    |
|---------------|--------------|-------------|-----------|------------|--------------|
| <b> </b>      | ミリカーボネート     | PC#X DY 1   | 24, 17, 2 | JL #X 79 3 | JURX 199 4   |
| ポリオール(PCP)No. |              | ΧI          | IIX       | XIII       | VIX          |
|               |              | 1000        | 1000      | 1000       | 1000         |
| 3             | フェニルカーボネート   | (4.7mol)    | (4.7mol)  | (4.7mol)   | (4.7mol)     |
| Г             | 1.6-ヘキサンジオール | 1109        |           | 520        |              |
| 2             |              | (9.6mol)    |           | (4.4mol)   |              |
|               | 1, 9-ノナンジオール |             | 747       |            |              |
| l             |              |             | (4.7mol)  |            |              |
| 価             | 3-メチル-1, 5-  |             |           |            | 649          |
|               | ペンタンジオール     |             |           |            | (5.5mol)     |
|               | トリメチロールブロバン  |             | 134       |            |              |
| 3             |              |             | (1.0mol)  |            |              |
| 価             | トリスー2-ヒドロキシ  |             |           | 365        |              |
|               | エチルイソシアヌレート  |             |           | (1.4mol)   |              |
| 4             | トリメチロールブロベン  | <u> </u>    |           |            | 125          |
| 価             | の2量体         |             |           |            | (0.5mol)     |
| 1             | 比込み重量        | 2109        | 1881      | 1885       | 1774         |
| 音             | 3出フェノール      | -884        | -865      | -855       | -875         |
| 椎             | 脂重量          | 1225        | 1016      | 1030       | 899          |
| 숲             | ミギリオール中の     |             |           |            |              |
| 5             | ト枝シオール モル%   | 0.0         | 0.0       | 0.0        | 91. 7        |
| 4             | 価アルコール モル%   | 0.0         | 0.0       | 0.0        | 8. 3         |
| ボ             | リカーボネート中の    |             |           |            |              |
| <b>∌</b> ·    | ーポネート結合重量%   | 23. 0       | 27. 8     | 27. 4      | 31. 4        |
| *             | リオール残基重量%    | 77. 0       | 72. 2     | 72. 6      | 68. 6        |
|               | FIL(Mn, GPC) | 350         | 11300     | 2710       | 2200         |
|               | 養養(mgKOH/g)  | 320         | 15        | 105        | 90           |
|               | 能価(mgKOH/g)  | <del></del> | _         | _          | -            |
| 怛             | 状            | 白色固状        | 白色固状      | 黄色固状       | <b>湊黄色液状</b> |

[0058]

| 夷 | _ | 2 |
|---|---|---|
|   |   |   |

| <del>2</del> <del>2</del> |          |        |          |      |       | •      |
|---------------------------|----------|--------|----------|------|-------|--------|
| 実施例                       | ポリカーボネート | 塗料性状") | 硬化皮膜性状2) |      | 硬化性3) | 耐溶剤性4) |
|                           | ポリオールNo. |        | 平滑性      | 透明性  | (粘着感) |        |
| 実施例1                      | ı        | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例2                      | H        | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例3                      | Ш        | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例4                      | IV       | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例5                      | V        | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例6                      | VI       | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例7                      | VII      | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例8                      | VIII     | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例9                      | ΙX       | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
| 実施例10                     | X        | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 異常なし   |
|                           | (淡黄色)    |        |          |      |       |        |
| 比較例1                      | XI       | 濁り     | 平滑       | 濁り   | 有り    | 溶解     |
| 比較例2                      | XII      | ペースト状  | ラウンド     | 濁り   | 少し有り  | 膨潤     |
| 比較例3                      | XIII     | 濁り     | ラウンド     | 黄色透明 | 少し有り  | 膨潤     |
| 比較例4                      | XIV      | クリヤー   | 平滑       | 透明   | なし    | 膨潤     |

【0059】1)塗料の混合状態を目視評価した。

- 2)硬化皮膜の平滑性と透明性とを目視評価した。
- 3) 硬化皮膜の硬化性を指触による粘着感で評価した。
- 4)キシレンを含浸させたガーゼで硬化皮膜を50往復こす
- り、皮膜の異常の有無を目視評価した。

[0060]

【発明の効果】非晶性であるために有機溶剤に対する溶解性および硬化剤成分に対する相溶性が良好であり、その結果、汎用性および作業性に優れる塗料組成物、および透明性に優れ、架橋密度が高く、そして耐溶剤性に優れる硬化皮膜を提供しうるポリカーボネートポリオール が提供された。

フロントページの続き

(72)発明者 江口 芳雄

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内